



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013023A3

NUMERO DE DEPOT : 09800870

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 07 Août 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Décembre 1998 à 14H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : NICHELS William, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE COPOLYMERES HALOGENES, COPOLYMERES HALOGENES OBTENUS ET UTILISATION DE CEUX-CI.

INVENTEUR(S) : Vanderveken Yves, Brouwersstraat 1/32, B-3000 Leuven (BE); Guenaire Bernard, Impasse des Bouvreuils 5, F-39500 Tavaux (FR), Bobet Josselin, route de Beaulieu 5, F-69510 Sain Bel (FR)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Août 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

CONSEILLER

Procédé pour la préparation de copolymères halogénés, copolymères
halogénés obtenus et utilisation de ceux-ci

L'invention concerne un procédé pour la préparation de copolymères halogénés, les copolymères halogénés obtenus, leur utilisation pour la réalisation d'articles extrudés et les articles extrudés obtenus.

Généralement, les copolymères du chlorure de vinylidène sont
5 préparés par un procédé de polymérisation en dispersion aqueuse dans lequel la totalité de l'initiateur est introduite au début de la polymérisation. Ce procédé nécessite habituellement des températures de polymérisation relativement élevées, ce qui a pour conséquence l'obtention de copolymères présentant une stabilité thermique faible.

10 Par ailleurs, les copolymères de chlorure de vinylidène se caractérisent généralement par une température de fusion relativement élevée, ce qui implique des températures de mise en oeuvre très élevées. Ces copolymères halogénés présentent par ailleurs une stabilité thermique relativement faible et une flexibilité limitée. La stabilité thermique relativement faible qui les
15 caractérisent provoquent la formation de dépôts importants de matières dégradées sur la filière utilisée lors de la mise en oeuvre.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères halogénés qui ne présente pas les inconvénients présentés par les procédés de l'art antérieur.

20 La présente invention a également pour objet des copolymères halogénés qui ne présentent pas les inconvénients présentés par les copolymères de l'art antérieur.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces copolymères halogénés.

25 L'invention a également pour objet les articles obtenus au départ des copolymères selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne tout d'abord un procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, selon lequel la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse
30 à l'intervention d'un initiateur dont une fraction est introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction est introduite en différé.

Par fraction introduite dans la charge de polymérisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, qu'une fraction de la quantité totale de l'initiateur est introduite dès le début de la polymérisation avec les ingrédients habituellement introduits à ce moment.

5 Par fraction introduite en différé, on entend désigner, aux fins de la présente invention, qu'une fraction de la quantité totale de l'initiateur est introduite un certain temps après le début de la polymérisation.

Le moment où l'on commence l'introduction en différé de l'initiateur est habituellement le moment où l'initiation de la polymérisation par la
10 fraction d'initiateur introduite dans la charge de polymérisation, est terminée. Habituellement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur entre 10 et 60 minutes après le début de la polymérisation.

Généralement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur au moins 10 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière
15 particulièrement préférée au moins 20 minutes, de manière tout particulièrement préférée au moins 25 minutes après le début de la polymérisation. Habituellement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur au plus tard 60 minutes, de préférence au plus tard 50 minutes, de manière particulièrement préférée au plus tard 45 minutes, de manière tout
20 particulièrement préférée au plus tard 40 minutes après le début de la polymérisation.

Généralement, la fraction introduite en différé peut être introduite en totalité en une fois ou par fractions ou en continu. On l'introduit de préférence en continu.

25 La période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu varie généralement de 60 à 600 minutes.

Généralement, la période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu est d'au moins 60 minutes, de préférence d'au moins 100 minutes, de manière particulièrement préférée d'au moins 150
30 minutes. Généralement, la période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu est d'au plus 600 minutes, de préférence d'au plus 500 minutes, de manière particulièrement préférée d'au plus 400 minutes.

Avantageusement, un activateur est ajouté à l'initiateur.

Généralement, la quantité totale de l'activateur est introduite dans la
35 charge de polymérisation. Une fraction de la quantité totale de l'activateur est habituellement introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction

en différé.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation varie de 1 à 10.

En général, le rapport entre la quantité de l'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 3. En général, le rapport entre la quantité de l'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 9,5, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 9.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé varie de 0 à 10.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé est supérieur ou égal à 0, de préférence supérieur ou égal à 1, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 2.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 9, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 8.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation varie de 10 à 80 %.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation est inférieur ou égal à 80 %, de préférence inférieur ou égal à 60 %, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 50 %.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation est supérieur ou égal à 10 %, de préférence supérieur ou égal à 15 %, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 20 %.

En général, la température de polymérisation est inférieure ou égale à 60 °C, de préférence inférieure ou égale à 55 °C, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 50 °C.

En général, la durée de la polymérisation est inférieure ou égale à 16 heures, de préférence inférieure ou égale à 14 heures, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 12 heures, de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 heures.

5 Avantageusement, tous les monomères participant à la copolymérisation sont introduits au début de la polymérisation, dans la charge de polymérisation.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention convient bien lorsque le monomère majoritaire est un monomère
10 halogéné, particulièrement bien lorsque le monomère majoritaire est un monomère contenant du chlore et tout particulièrement bien lorsque le monomère majoritaire est le chlorure de vinylidène.

Par monomère majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère qui est présent dans les copolymères résultants à
15 moins de 50 % en poids.

Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

20 Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois
25 atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène.

30 Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les
35 les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique particulièrement bien à la préparation de copolymères contenant du chlore.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, qui est le monomère majoritaire, comme par exemple le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant du chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique et tout particulièrement bien à la préparation de copolymères du chlorure de vinylidène.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique tout particulièrement bien au cas où les monomères sont le chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est

choisi parmi le radical -CN et le radical -CO-OR₃ dans lequel R₃ est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux -NR₄R₅ dans lesquels R₄ et R₅ sont choisis parmi l'hydrogène et un
5 radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Par au moins un monomère (méth)acrylique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, que les copolymères du chlorure de vinylidène peuvent contenir un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s), désigné ci-après par le monomère (méth)acrylique.

10 Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques particulièrement
15 préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le n-pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le n-hexylacrylate,
20 le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

25 Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

30 Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire. Le chlorure de vinylidène est donc généralement présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à
35 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du

chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30 % en poids.

En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 4,5 % en poids.

De préférence, la quantité totale du chlorure de vinylidène, du chlorure de vinyle et du monomère (méth)acrylique sont introduites au début de la polymérisation, dans la charge de polymérisation.

Par copolymérisation en dispersion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse aussi bien que la copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse et la copolymérisation en microsuspension aqueuse.

Par copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse, on entend radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents dispersants et d'initiateurs radicalaires oléosolubles.

Par copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants et d'initiateurs radicalaires hydrosolubles.

Par copolymérisation en microsuspension aqueuse, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire dans lequel on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adaptée à la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation en émulsion aqueuse. C'est ainsi que la copolymérisation s'effectue à l'intervention d'agents émulsionnants présents en des quantités connues de l'homme du métier.

A titre d'exemples d'agents émulsionnants, on peut mentionner les agents émulsionnants anioniques et les agents émulsionnants non ioniques. Parmi les agents émulsionnants anioniques, on peut citer de manière non limitative, les paraffines sulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les

alkylaryl mono ou disulfonates et les alkylsulfosuccinates. Parmi les agents émulsionnants non ioniques, on peut citer de manière non limitative, les dérivés alkyl- ou alkylaryléthoxylés.

5 A titre d'initiateur hydrosoluble, on peut mentionner les peroxydes hydrosolubles tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, les perborates, l'hydroperoxyde de t-butyle.

10 A titre d'activateur, on peut citer l'acide érythorbique seul ou en mélange avec le nitrate ferrique, les sulfites ou métabisulfites de métaux alcalins ou d'ammonium, l'hydrazine, l'hydroxylamine, les thiols, le thiosulfate de sodium, les sels de fer ou de cuivre.

De préférence, l'activateur est choisi parmi l'acide érythorbique et les mélanges de l'acide érythorbique avec le nitrate ferrique et l'initiateur est le peroxyde d'hydrogène.

15 De préférence, l'activateur est choisi parmi le sulfite ou le métabisulfite de métaux alcalins ou d'ammonium.

20 L'invention concerne également des copolymères halogénés qui présentent une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 140 °C et une viscosité relative, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, supérieure ou égale à 1,30.

25 La température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle des copolymères selon l'invention est généralement inférieure ou égale à 140 °C, de préférence inférieure ou égale à 130 °C, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 125 °C.

La viscosité relative des copolymères selon l'invention, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, est généralement supérieure ou égale à 1,30, de préférence supérieure ou égale à 1,35.

30 Avantageusement, les mélanges des copolymères selon l'invention avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée présentent également une stabilité thermique mesurée sur un malaxeur à une température de 20 °C supérieure à la température de fusion qui est supérieure ou égale à 16 minutes, de préférence supérieure ou égale à 20 minutes, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 24 minutes.

35 Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en

dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, appelé le monomère halogéné majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Par monomère halogéné majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère halogéné qui est présent dans les
5 copolymères halogénés résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome
10 d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le
15 chlorodifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et
20 amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Les copolymères halogénés sont de préférence des copolymères contenant du chlore et de manière plus que préférée, des copolymères du
25 chlorure de vinylidène.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, comme par
exemple le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou
30 plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le monomère contenant du chlore est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant
35 du chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides

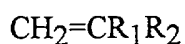
acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux
5 fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

10 Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et

15 les dérivés de ces monomères.

Sont particulièrement préférés, les copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



20 dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical -CN et le radical -CO-OR₃ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux -NR₄R₅ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un
25 radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière plus que préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

30 Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le n-
35 pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le n-hexylacrylate, le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-

méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

10 Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 5 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30 % en poids.

En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 4,5 % en poids.

L'invention concerne également les copolymères halogénés obtenus par le procédé selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation des copolymères halogénés selon l'invention pour la réalisation d'articles extrudés, par exemple des films barrière monocouches ou multicouches biorientés ou soufflés, des tuyaux monocouches ou multicouches, des feuilles monocouches ou multicouches et des feuilles réalisées par extrusion couchage sur des substrats polymériques (polychlorure de vinyle, polyéthylènetéréphthalate, polypropylène) ou en papier.

30 L'invention concerne également les articles extrudés fabriqués avec les copolymères halogénés selon l'invention. Ces articles sont habituellement utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire et dans le domaine médical (par exemple pour les blisters pharmaceutiques).

35 Les copolymères selon l'invention, bien qu'étant hétérogènes en terme de distribution du chlorure de vinyle, présentent le grand avantage par rapport aux copolymères connus de se caractériser de manière inattendue par une

température de fusion nettement plus faible que les copolymères connus. Grâce à cette propriété, les copolymères peuvent être mis en oeuvre à des températures plus basses, ce qui permet d'obtenir des rendements plus élevés et de supprimer l'ajout de stabilisant lors de la mise en oeuvre. Par ailleurs,

5 les copolymères selon l'invention se caractérisent avantageusement par une stabilité thermique et une flexibilité améliorées par rapport aux copolymères de l'art antérieur. Lors de la mise en oeuvre des copolymères selon l'invention, on ne constate pas de dépôt de matières dégradées sur la filière utilisée et des produits de qualité très acceptable sont obtenus. Les

10 copolymères selon l'invention présentent également l'avantage de présenter une meilleure compatibilité avec les additifs.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1 – Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 75 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,7 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 11520 g de chlorure de vinylidène, 3840 g de chlorure de vinyle et 640 g d'acrylate d'éthyle. La température du réacteur est alors

20 portée à 40 °C. Lorsque la température atteint 40 °C, on ajoute 0,8 g de peroxyde d'hydrogène et 5,12 g d'acide érythorbique. 30 minutes plus tard, on ajoute alors en continu, pendant une période d'environ 300 minutes, 3,864 g d'acide érythorbique et 0,96 g de peroxyde d'hydrogène. 5 heures 30 après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique

25 et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à la température ambiante. Le taux de conversion est de 91 %.

Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 41,1 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est

30 ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse obtenue pendant environ 30 minutes et 5 litres d'une solution à 1,3 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 1 heure 30 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en

35 deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en

le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température de l'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à 0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée réglée à 120 °C.

Exemple 2 – Propriétés du copolymère halogéné

Différentes propriétés du copolymère halogéné obtenue à l'exemple 1 ont été mesurées. Parmi celles-ci, la viscosité relative, la température de fusion, le module d'élasticité en traction et la stabilité thermique.

La viscosité relative est mesurée au moyen d'un viscosimètre UBBELOHDE de constante K de l'ordre de 0,003 à une température de 20 °C. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane. La concentration de la solution du copolymère halogéné dans le tétrahydrofurane est de 10 g/l.

La température de fusion est mesurée au moyen d'un appareil d'analyse thermique différentielle BRABENDER®. 10 mg de résine sont analysés et la vitesse de chauffage est de 10 °C/minute.

Le module d'élasticité en traction est mesuré selon la norme ISO 527 sur une monofeuille extrudée non biorientée de 30 µm. Pour ce faire, un mélange du copolymère obtenu à l'exemple 1 avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée EDENOL® D 82 est extrudé au moyen d'une extrudeuse BRABENDER® munie d'un fourreau de 19 mm et d'une vis ayant un rapport longueur sur diamètre de 20 et d'une filière plate de 200x0,5 mm en matériau DURANICKEL®. Une feuille de 30 µm est ensuite formée au moyen d'une calendreuse BRABENDER®.

La stabilité thermique est mesurée sur un mélange du copolymère obtenu à l'exemple 1 avec 4 % en poids d'huile de soja époxydé EDENOL® D 82. Pour ce faire, on introduit 960 g du copolymère halogéné dans un mélangeur type planétaire équipé d'un batteur en forme de K tournant à une vitesse d'environ 60 tours/minute. Lorsque la température atteint 35 °C, on introduit 40 g d'huile de soja époxydée EDENOL® D 82 préchauffée à 55 °C. Lorsque la température atteint 70 °C, on décharge le mélange dans une cuvette en acier inoxydable et on le laisse refroidir jusqu'à température ambiante. La stabilité thermique du mélange a été mesurée dans un malaxeur, à une température de 20 °C supérieure à la température de fusion du copolymère. Pour ce faire, 95 g du mélange sont introduits dans un malaxeur BRABENDER® PLASTI CORDER® type N50 avec une cuve en matériau HASTELLOY® C276 d'une capacité de 60 cm³ à

l'aide d'une trémie. La vitesse de rotation du malaxeur est de 50 tours/minute. Toutes les 3 minutes, une pastille est prélevée pour contrôle du coloris. On enregistre également le couple en Newton x mètre en fonction du temps. La stabilité thermique est déterminée par un changement de pente de ce couple dans le temps. Ce changement de pente correspond généralement à un changement de coloris de la pastille.

Les valeurs de viscosité relative, de température de fusion, de module d'élasticité en traction et de stabilité thermique mesurées pour le copolymère halogéné obtenu à l'exemple 1 sont récapitulées au tableau I.

10 Exemple 3 – Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 40 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,76 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 11520 g de chlorure de vinylidène, 3840 g de chlorure de polyvinyle, 120 g d'acide érythorbique et 120 g d'acrylate de n-butyle. La température du réacteur est alors portée à 40 °C. Lorsque la température atteint 40 °C, on ajoute 0,8 g de peroxyde d'hydrogène et 5,12 g d'acide érythorbique. 30 minutes plus tard, on ajoute alors en continu, pendant une période de 300 minutes, 4,048 g d'acide érythorbique et 1,056 g de peroxyde d'hydrogène. 6 heures 20 minutes après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à la température ambiante. Le taux de conversion est de 89 %.

Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 20 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse obtenue pendant environ 30 minutes ainsi que 0,7 litre d'eau déminéralisée et 5 litres d'une solution à 2,1 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 1 heure 30 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température de l'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à

0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée réglée à 120 °C.

Exemple 4 – Propriétés du copolymère halogéné

- 5 La viscosité relative, la température de fusion, le module d'élasticité en traction et la stabilité thermique du copolymère halogéné obtenue à l'exemple 3 ont été mesurées de la même manière qu'à l'exemple 2.

Les résultats de ces différentes mesures sont récapitulés au tableau I.

TABLEAU I

Exemple	Viscosité relative	Température de fusion	Module d'élasticité en traction	Stabilité thermique (température de fusion + 20 °C)
2	1,05	117 °C	286 MPa	> 25 minutes
4	1,66	118 °C	296 MPa	> 30 minutes

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse, à l'intervention d'un
5 initiateur dont une fraction est introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction est introduite en différé.

2 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un activateur est ajouté à l'initiateur.

3 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la
10 revendication 2, caractérisé en ce que le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation varie de 1 à 10.

4 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une
15 quelconque des revendications 2 à 3, caractérisé en ce que le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé varie de 0 à 10.

5 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une
20 quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation varie de 10 à 80 %.

6 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une
quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température de polymérisation est inférieure ou égale à 60 °C.

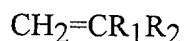
25 7 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une
quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la durée de polymérisation est inférieure ou égale à 16 heures.

8 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une
30 quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que tous les monomères sont introduits dans la charge de polymérisation.

9 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 8, caractérisé en ce que le monomère majoritaire est un monomère contenant du chlore.

5 10 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que le monomère majoritaire est le chlorure de vinylidène.

10 11 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconques des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que les monomères sont le chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{OR}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-\text{NR}_4\text{R}_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

20 12 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 11, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

13 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconques des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la copolymérisation a lieu en émulsion aqueuse.

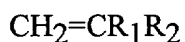
25 14 - Copolymères halogénés, caractérisé en ce qu'ils présentent une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 140°C et une viscosité relative, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, supérieure ou égale à 1,30.

30 15 - Copolymères halogénés selon la revendication 14, caractérisés en ce que leurs mélanges avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée présentent une stabilité thermique mesurée sur un malaxeur, à une température de 20°C supérieure à la température de fusion, qui est supérieure ou égale à 16 minutes.

16 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 15, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères contenant du chlore.

17 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène.

- 5 18 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



- 10 dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{OR}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbone, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkyloxyalkyles dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 15

19 - Copolymères halogénés selon la revendication 18, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

- 20 20 - Utilisation des copolymères halogénés selon les revendications 14 à 19 pour la réalisation d'articles extrudés.

21 - Articles extrudés caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués avec les copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 19.

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

B0 7267
BE 9800870

[illegible]

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7267
BE 9800870

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0242234 A	21-10-1987	JP 1699807 C	14-10-1992
		JP 2018682 B	26-04-1990
		JP 62246912 A	28-10-1987
		JP 1595436 C	27-12-1990
		JP 2019128 B	27-04-1990
		JP 62246913 A	28-10-1987
		DE 3775969 A	27-02-1992
GB 2059426 A	23-04-1981	JP 1140844 C	24-03-1983
		JP 56047414 A	30-04-1981
		JP 57028486 B	17-06-1982
		DE 3035911 A	02-04-1981
		FR 2466407 A	10-04-1981
		NL 8005365 A,B,	31-03-1981
DE 1645385 A	24-09-1970	US 4307006 A	22-12-1981
		FR 1501047 A	24-01-1968
		GB 1100398 A	28-03-1967
EP 0391421 A	10-10-1990	NL 6613418 A	28-03-1967
		JP 2265906 A	30-10-1990
		JP 2773215 B	09-07-1998
		DE 69023795 D	11-01-1996
		DE 69023795 T	09-05-1996
		US 5087679 A	11-02-1992